

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 585 544 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93108906.4

(51) Int. Cl.⁵: **C01B 13/22**

(22) Anmeldetag: 03.06.93

(30) Priorität: 28.08.92 DE 4228711

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.03.94 Patentblatt 94/10

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE GB

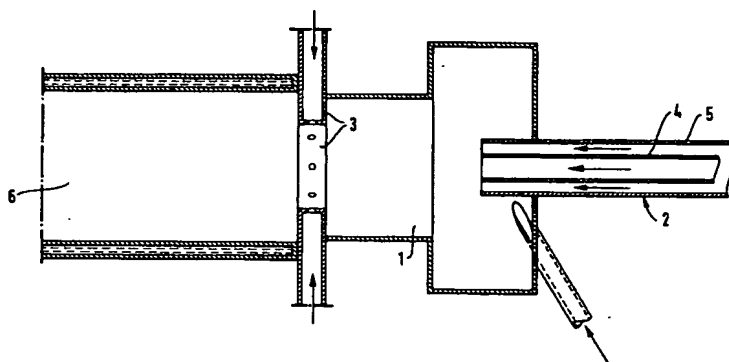
(71) Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft**
Weissfrauenstrasse 9
D-60311 Frankfurt(DE)

(72) Erfinder: **Mangold, Helmut, Dr.**
Adolf-Reichweinstrasse 28
W-6458 Rodenbach(DE)
Erfinder: **Hartmann, Werner, Dr.**
Breslauer Strasse 34
W-6113 Babenhausen(DE)
Erfinder: **Kleinschmitt, Peter, Dr.**
Wildaustrasse 19
W-6450 Hanau 9(DE)
Erfinder: **Kerner, Dieter, Dr.**
Am Hexenpfad 21
W-6450 Hanau(DE)
Erfinder: **Rudolph, Thomas, Dr.**
Grünaustrasse 3
W-6450 Hanau 9(DE)

(54) **Silicium-Aluminium-Mischoxid.**

(57) **Flammenhydrolytisch hergestelltes Silicium-Aluminium-Mischoxid-Pulver mit einer Zusammensetzung von 65 bis 85 Gew.-% Al_2O_3 , Rest SiO_2 , welches eine amorphe Struktur aufweist, wobei jedes Primärteilchen sowohl Anteile von SiO_2 als auch von Al_2O_3 enthält, die Primärteilchen zwischen 7 und 80 nm, vorzugsweise zwischen 10 und 40 nm groß sind, und die spezifische Oberfläche des Pulvers zwischen 20 und 200 m^2/g liegt. Es wird zur Herstellung von Mullit und daraus gefertigten Sinterkörpern eingesetzt.**

Fig. 1



EP 0 585 544 A1

Die Erfindung betrifft ein Silicium-Aluminium-Mischoxid, ein Mullitpulver und daraus hergestellte Sinterkörper sowie Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe.

Mullit ist eine Verbindung von Aluminiumoxid und Siliciumoxid im Verhältnis ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$) von 3 : 2. Er kann wegen seiner guten mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen als Hochleistungskeramik eingesetzt werden.

Die Herstellung hochdisperser Mischoxide wird beschrieben in DE 952 891 und DE 29 31 585. Die Herstellung eines Mullit-Aluminium-oxid-Sinterkörpers wird beschrieben in DE 38 35 966.

Es ist bekannt, daß sich die Oxide von Siliciumdioxid und Aluminiumoxid sowohl einzeln als auch zusammen herstellen lassen, indem man die Chloride im verdampften Zustand in einer Knallgasflamme mit dem in dieser Flamme entstehenden Wasser abreagieren läßt, wobei feinteiliges Oxid gebildet wird (DE-A 952 891).

Gegenstand der Erfindung ist ein flammenhydrolytisch, vorzugsweise auf pyrogenem Wege hergestelltes Silicium-Aluminium-Mischoxid-Pulver mit einer Zusammensetzung von 65 bis 85 Gew.-% Al_2O_3 , Rest SiO_2 , welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es eine amorphe Struktur aufweist, jedes Primärteilchen sowohl Anteile von SiO_2 als auch von Al_2O_3 enthält, die Primärteilchen zwischen 7 und 80 nm, vorzugsweise zwischen 10 und 40 nm groß sind, und die spezifische Oberfläche des Pulvers zwischen 20 und 200, vorzugsweise > 70 bis 200 m^2/g liegt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Mullitpulver, hergestellt aus dem erfindungsgemäßen Silicium-Aluminium-Mischoxid-Pulver mit einer Zusammensetzung von 65 bis 85 Gew.-% Al_2O_3 , Rest SiO_2 , welches aus Primärkristalliten besteht, die zwischen 20 und 400 nm groß sind, die miteinander verwachsen sein können, wobei die Mullitphase röntgendiffraktometrisch nahezu ohne amorphe Anteile und ohne Anteile von Aluminiumoxid ist.

Die erfindungsgemäßen Pulver können weiterhin die in der Tabelle 1 aufgeführten Daten aufweisen.

Tabelle 1

Pulver	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Mox}$	Mullit
Al_2O_3 (Gew.-%)	65 - 85	65 - 85
SiO_2 (Gew.-%)	15 - 35	15 - 35
Spezifische Oberfläche (m^2/g)	20 - 200	10 - 50
Primärteilchengröße (nm)	7 - 80	40 - 400
Stampfdichte (g/l)	30 - 90	200 - 1800
Kristallphase	amorph	Mullit

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen flammenhydrolytisch hergestellten Silicium-Aluminium-Mischoxid-Pulvers, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Silicium- und Aluminiumhalogenide, vorzugsweise die Chloride, verdampft, die Dampfmengen entsprechend dem später gewünschten Verhältnis der Oxide von Aluminium und Silicium zusammen mit einem Traggas, z. B. Stickstoff, in einer Mischeinheit mit Luft, Sauerstoff und Wasserstoff homogen mischt, diese einem Brenner bekannter Bauart (z. B. gemäß DE 974 793) zuführt und innerhalb einer Brennkammer in einer Flamme zur Reaktion bringt, anschließend die heißen Gase und den Feststoff in einer Wärmetauschereinheit abkühlt, dann die Gase vom Feststoff abtrennt, und gegebenenfalls am Produkt anhaftende Halogenidreste durch eine Wärmebehandlung mit befeuchteter Luft entfernt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Mullitpulvers unter Verwendung des erfindungsgemäßen Silicium-Aluminium-Mischoxid-Pulvers, durch Sinterbehandlung dieses Pulvers bei Temperaturen zwischen 1100 und 1700 °C, vorzugsweise bei 1300 - 1400, insbesondere bei 1350 °C, wobei der Sintervorgang selbst entweder ohne weitere Vorbehandlung des Pulvers oder in einer anderen Ausführungsform mit verdichtetem Material, beispielsweise durch wäßrige Aufschlämmung des Pulvers sowie wahlweise einer sich an den Sintervorgang anschließenden Zerkleinerung oder Mahlung erfolgen kann.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Mullitpulvers zur Herstellung von Keramiken und Keramikvorprodukten, insbesondere für thermisch und mechanisch hoch beanspruchte keramische Werkstoffe.

Vorteile

Die hohe Teilchenfeinheit sowohl des Siliciumoxid-Aluminiumoxid-Mischoxides als auch des Mullitpulvers erhöhen die Sintergeschwindigkeit und erlauben das Sintern bei niedrigen Temperaturen.

Für die Herstellung von Mullitpulvern aus den pyrogenen Mischoxiden geeigneter Stöchiometrie bietet das hier vorgestellte erfindungsgemäße Verfahren mehrere Vorteile:

1. Es lassen sich sehr reine und sehr feinteilige Pulver erzeugen.

a) Die in großer Reinheit einsetzbaren Ausgangsstoffe AlCl_3 und SiCl_4 gelangen über die Dampfphase in den Reaktionsraum, wobei eventuelle Verunreinigungen im Verdampfer zurückbleiben.

b) Die Feinteiligkeit der Pulver ist über bestimmte Prozeßparameter steuerbar. Höhere Feinteiligkeit bedeutet höhere Sinteraktivität. Hohe Sinteraktivität führt zu hohen Sinterdichten schon bei relativ niedrigen Sintertemperaturen, was zu dem gewünschten Effekt eines feinkörnigen Gefüges des gesinterten Materials führt.

Die Kombination dieser Effekte führt zu guten mechanischen Eigenschaften.

2. Im Vergleich zu bekannten Verfahren der Mullitpulverherstellung (beispielsweise Sol-Gel-Verfahren oder verwandte Verfahren) sind nur wenige Verfahrensschritte erforderlich, so daß beim erfindungsgemäßen Verfahren ein preisgünstiges Produkt erzeugt werden kann.

So wird bei den bekannten Sol-Gel- und verwandten Verfahren im Regelfall ein Gel hergestellt, das zuerst neutralisiert, dann getrocknet und gemahlen werden muß. Es schließt sich dann eine thermische Behandlung der Pulver an, in deren Verlauf die Mullitisierung eintritt. In der Regel erfolgt eine weitere Mahlung des mullitisierten Pulvers.

Im Gegensatz zu den bekannten Sol-Gel-Verfahren kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die erste Mahlung völlig entfallen, da das in der Flamme hergestellte Pulver bereits eine ausreichende Teilchenfeinheit hat. Weiterhin entfällt der Neutralisationsschritt und - falls das Pulver ohne Verdichtung in flüssiger Phase verwendbar ist - der beim Sol-Gel-Verfahren notwendige Trocknungsschritt.

Beispiel

In Figur 1 ist schematisch die Brenneranordnung gezeigt: In eine Brennkammer ragt ein Doppelmantelrohr. In diese Brennkammer wird Sekundärluft eingeblasen. Hinter der "Brennkammer" befindet sich eine Ringblende, aus der zusätzlich Luft eingegeben werden kann. Im Innenrohr des Doppelmantelrohres werden die Metallhalogeniddämpfe und die "Primärluft" geführt, wahlweise auch hier der Wasserstoff, im äußeren Ring ebenfalls Wasserstoff.

Die Menge an flüssigem SiCl_4 wird mittels eines Rotameters gemessen, das SiCl_4 dann bei einer Temperatur von ca. 130°C in einer separaten Einheit verdampft und dann mit der auf ca. 300°C erwärmten Primärluft gemischt. Diese Luft- SiCl_4 -Mischung kann, bevor sie in das Doppelmantelrohr geführt wird, nochmals auf ca. 200 bis 300°C aufgeheizt werden. Das AlCl_3 wird in einem geheizten Feststoffverdampfer (Temperatur ca. 530°C) verdampft. Dazu wird mittels einer Differentialdosierwaage das pulverförmige AlCl_3 in den Verdampfer eingetragen. Der Aluminiumchloriddampf wird unter Anlegen eines Stickstoffstromes (100 l/h) in das Innenrohr des Doppelmantelrohres geleitet, wo er sich mit dem erhitzten SiCl_4 -Luftgemisch vermischt. Der für die Flammenhydrolyse notwendige Wasserstoff wird entweder in die Mitte des Doppelmantelrohres sowie zusätzlich oder auch ausschließlich (wahlweise auch vorgeheizt) in den äußeren Ringmantel des Brenners eingespeist.

Die Flamme brennt schlauchförmig in ein wassergekühltes Flammrohr. Vor dem Flammrohr sitzt eine Ringblende, aus der Blendenluft ringförmig nach innen gerichtet ausströmt.

In Tabelle 2 sind die experimentellen Bedingungen zur Herstellung des Pulvers nach Anspruch 1 angegeben.

Tabelle 2:

Tabelle der experimentellen Bedingungen und analytischen Ergebnisse bei der Herstellung von Silicium-Aluminium-Mischoxiden mit Mullitstöchiometrie.

Nr.	SiCl ₄	AlCl ₃	H ₂	Luft Prim Blend Sek.		Geschw.	Belad. Me-Dampf	Verhältnis H ₂ O ₂		BET	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Stampfd.
(-)	(l/h)	(kg/h)	(Nm ³ /h)	(Nm ³ /h)		(m/sec)	(g/Nm ³)	gamma	lambda	(m ² /g)	(G e w.-%)	(g/l)	
1	0.34	1.20	3.0	3.0	6.0	6.0	521	6.92	2.10	58.0	71.2	28.8	76
2	0.34	1.20	2.5	3.0	6.0	6.0	521	5.76	2.52	73.0	69.2	30.7	62
3	0.34	1.20	2.5	6.0	6.0	6.0	272	5.76	3.02	103.0	69.4	30.6	50
4	0.34	1.20	3.0	8.0	6.0	6.0	206	6.92	2.80	127.0	72.1	27.9	43

Abkürzungen: Luft, Prim. = Primärluft im Innenrohr gemischt mit SiCl₄- und AlCl₃-Dampf, Blend = Blendenluft aus Ringdüse, Sek. = Sekundärluft; Geschw. = Ausströmgeschwindigkeit der Luft-Metallhalogenidgas Mischung im Innenrohr bezogen auf Normzustand; Belad. = Beladung des Luft-Gasgemisches an Metallhalogenid-Dampf (SiCl₄ + AlCl₃); Verhältnis H₂ (gamma) = Verhältnis von eingespeistem Wasserstoff zu stöchiometrisch benötigtem Wasserstoff; Verhältnis O₂ (lambda) = Verhältnis von eingespeistem Sauerstoff zu stöchiometrisch benötigtem Sauerstoff; Al₂O₃ und SiO₂-Gehalte sind auf die 2h bei 1000 °C gegläute Substanz bezogen; Stampfd. = Stampfdichte.

Die spezifische Oberfläche des Mullitvorproduktpulvers läßt sich durch verschiedene Maßnahmen beeinflussen. Als mögliche veränderbare Parameter seien neben anderen das Luft-Wasserstoff-Verhältnis und die Ausströmgeschwindigkeit der Gase genannt. Nach dem Passieren eines Flammrohrs werden die pyrogen hergestellten Pulver nach bekannten Verfahren z. B. in einem Filter oder durch Zyclone von den salzsäurehaltigen Gasen abgetrennt.

Das Pulver kann in einem weiteren Schritt durch eine thermische Behandlung von anhaftenden Salzsäureresten befreit werden. Für die erfindungsgemäße Verwendung als Mullitvorprodukt ist dies jedoch nicht unbedingt erforderlich.

Figur 2 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme des Mullitvorproduktpulvers, wie es nach dem beschriebenen Verfahren und den experimentellen Bedingungen des Beispiels 4 hergestellt wurde.

Figur 2 zeigt, daß im Pulver kreisförmige Einzelteilchen vorliegen, die zu himbeerartigen Gebilden miteinander verwachsen sind.

Röntgendiffraktive Untersuchungen zeigen, daß sich die analysierten Kugeln aus wechselnden Anteilen von Siliciumdioxid und Aluminiumoxid zusammensetzen, wobei keine Beziehung zwischen der Zusammensetzung der Kugeln mit dem Durchmesser erkennbar ist.

Das Röntgendiffraktogramm des Vorproduktpulvers (Beispiel 4), gezeigt in Figur 3, weist keine kristallinen Anteile von Mullit oder Aluminiumoxid auf.

Beispiele zum Mullitisieren der Vorproduktpulver

Die Pulver hoher Oberfläche werden einer Sinterbehandlung unterzogen. Dabei wird in einem Vorverdichtungsschritt das Pulver verdichtet. Das Pulver wird in Wasser suspendiert und anschließend bei 120 °C getrocknet. Die getrocknete Masse wird 3 bzw. 12 Stunden bei 1350 °C gegläht. Die geglähte Substanz wird in einem Mörser zerkleinert.

Die nach dieser Methode hergestellten Pulver eignen sich als Pulver zur Herstellung von keramischen Bauteilen.

Tabelle 3

Spezifische Oberfläche BET (m ² /g)			
Glühdauer	Ohne	3 h	12 h
Produkt			
1	58	25	22
2	73	27	24
3	103	31	26
4	127	31	27

Figur 4 zeigt das Röntgendiffraktogramm des Pulvers des Beispiels 4, das nach der pyrogenen Herstellung wäßrig aufgeschlämmt wurde, die Suspension dann getrocknet, und das verdichtete Material dann 12 Stunden bei 1350 °C gegläht wurde.

Figur 5 ist eine TEM-Aufnahme des so behandelten Materials, welches nach der Sinterung noch zermörsert wurde.

Deutlich erkennbar ist die für den Sinterprozeß günstige Größenverteilung der mullitisierten Partikel.

Die erfindungsgemäßen Vorproduktpulver der Beispiele 1, 3 und 4 wurden in Wasser suspendiert und sprühgetrocknet. Die sprühgetrockneten Pulver wiesen folgende Schütt- und Stampfdichten auf:

Tabelle 4

Dichten der sprühgetrockneten Pulver		
Pulver nach Beispiel	Schüttdichte (g/l)	Stampfdichte (g/l)
Nr. 1	343	447
Nr. 3	256	323
Nr. 4	225	276

Die sprühgetrockneten Pulver wurden bei Raumtemperatur mit einem Druck von 200 MPa zu Tabletten mit einem Durchmesser von 13 mm und einer Höhe von ca. 20 mm isostatisch verpreßt.

Diese Tabletten wurden an Luft in einem Kammerofen nach folgendem Sinterprogramm gesintert: Ausgehend von Raumtemperatur wird mit einer Heizrate von 250 K/h eine Temperatur von 1300 °C erreicht, und diese 6 Stunden gehalten, dann mit einer Heizrate von 120 K/h wird die Temperatur auf 1620

°C erhöht, und diese Temperatur 10 Stunden lang gehalten. Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Dichte der sprühgetrockneten und gesinterten Proben wird nach der Auftriebsmethode bestimmt, wobei für Mullit eine theoretische Dichte von 3.156 g/cm³ zugrunde gelegt wurde.

Dabei wurden schon bei den Proben, die nur kalt isostatisch verpreßt, dann suspendiert, sprühgetrocknet und gesintert wurden, über 99 % der theoretischen Dichte von Mullit erreicht (vgl. Tabelle 5).

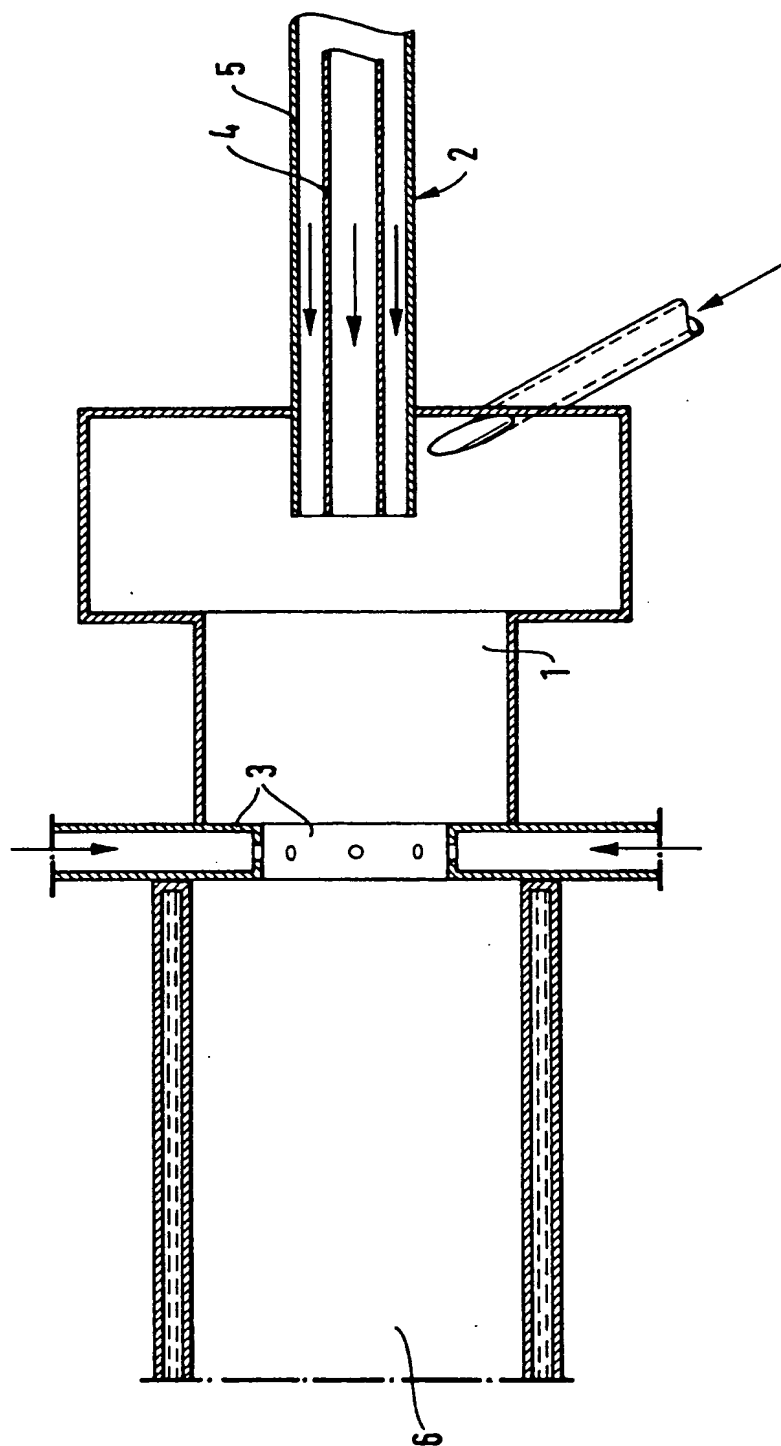
Tabelle 5

Dichte der sprühgetrockneten und gesinterten Proben	
Pulver nach Beispiel	Dichte (%)
Nr. 1	99.10
Nr. 3	99.14
Nr. 4	99.30

Patentansprüche

1. Flammenhydrolytisch hergestelltes Silicium-Aluminium-Mischoxid-Pulver mit einer Zusammensetzung von 65 bis 85 Gew.-% Al₂O₃, Rest SiO₂, dadurch gekennzeichnet, daß es eine amorphe Struktur aufweist, jedes Primärteilchen sowohl Anteile von SiO₂ als auch von Al₂O₃ enthält, die Primärteilchen zwischen 7 und 80 nm, vorzugsweise zwischen 10 und 40 nm groß sind, und die spezifische Oberfläche des Pulvers zwischen 20 und 200 m²/g liegt.
2. Mullitpulver, hergestellt aus dem Pulver nach Anspruch 1 mit einer Zusammensetzung von 68 bis 85 Gew.-% Al₂O₃, Rest SiO₂, welches aus Primärkristalliten besteht, die zwischen 40 und 400 nm groß sind, die miteinander verwachsen sein können, wobei die röntgendiffraktometrisch Mullitphase nahezu ohne amorphe Anteile und ohne Anteile von Aluminiumoxid ist.
3. Verfahren zur Herstellung des flammenhydrolytisch hergestellten Silicium-Aluminium-Oxid-Pulvers nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Silicium- und Aluminiumhalogenide verdampft, die Dampfmen gen entsprechend dem später gewünschten Verhältnis der Oxide von Aluminium und Silicium zusammen mit einem Traggas in einer Mischeinheit mit Luft, Sauerstoff und Wasserstoff homogen mischt, diese einem Brenner bekannter Bauart zuführt und innerhalb einer Brennkammer in einer Flamme zur Reaktion bringt, anschließend die heißen Gase und den Feststoff in einer Wärmetauschereinheit abkühlt, dann die Gase vom Feststoff abtrennt, und gegebenenfalls am Produkt anhaftende Halogenidreste durch eine Wärmebehandlung mit befeuchteter Luft entfernt.
4. Verfahren zur Herstellung des Pulvers nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver nach Anspruch 1 bei Temperaturen zwischen 1100 und 1700 °C, vorzugsweise bei 1300 - 1400 °C, insbesondere bei 1350 °C gesintert wird, wobei der Sintervorgang selbst entweder ohne weitere Vorbehandlung des Pulvers oder in einer anderen Ausführungsform mit verdichtetem Material, beispielsweise durch wäßrige Aufschlämmung des Pulvers sowie wahlweise einer sich an den Sintervorgang anschließenden Zerkleinerung oder Mahlung erfolgen kann.
5. Verwendung der Pulver nach Anspruch 1 und 2 zur Herstellung von Keramiken und Keramikvorprodukten, insbesondere für thermisch und mechanisch hoch beanspruchte keramische Werkstoffe.

Fig. 1



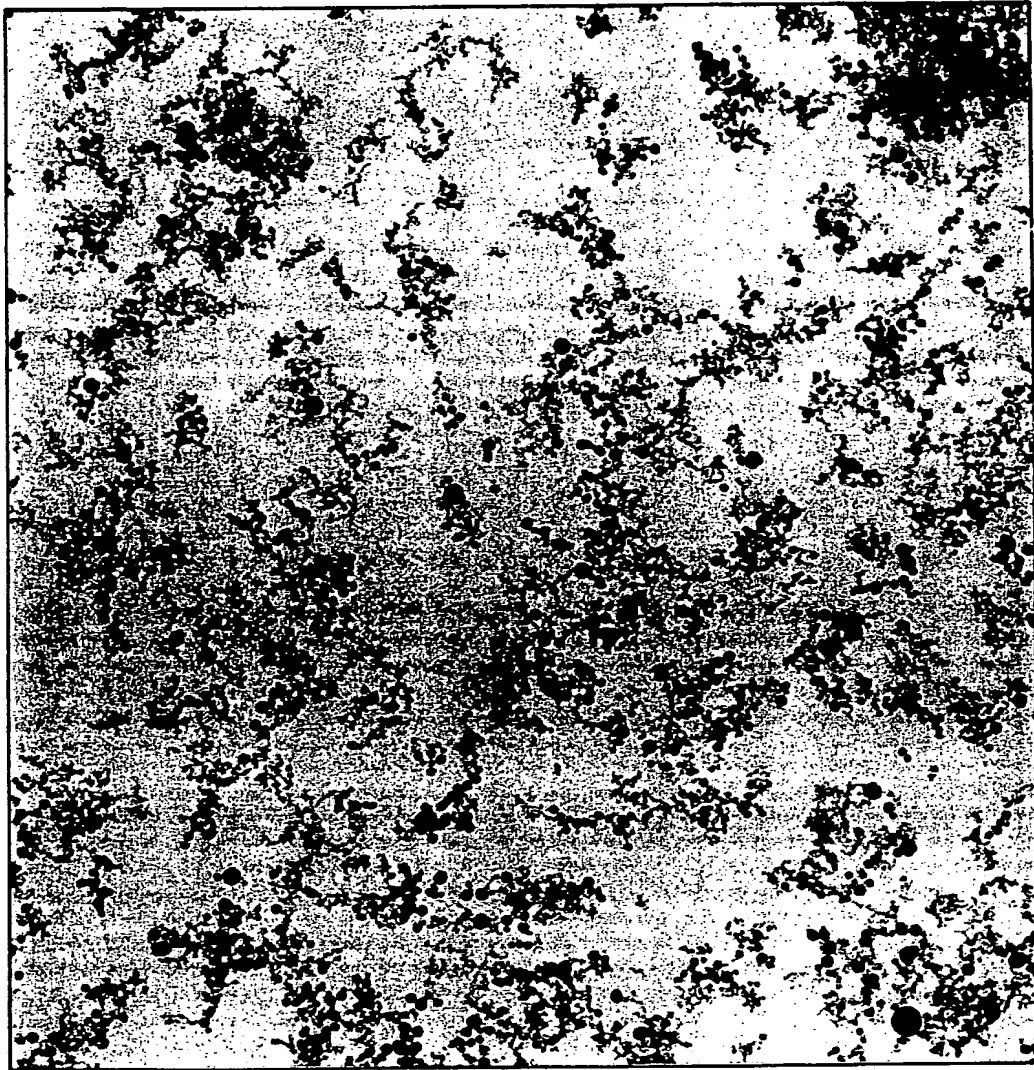


Fig. 2 : TEM - AUFNAHME DES PULVERS (BEISPIEL 4)

Fig. 3: RÖNTGENDIFFRAKTOGRAMM DES PULVERS (BEISPIEL 4)

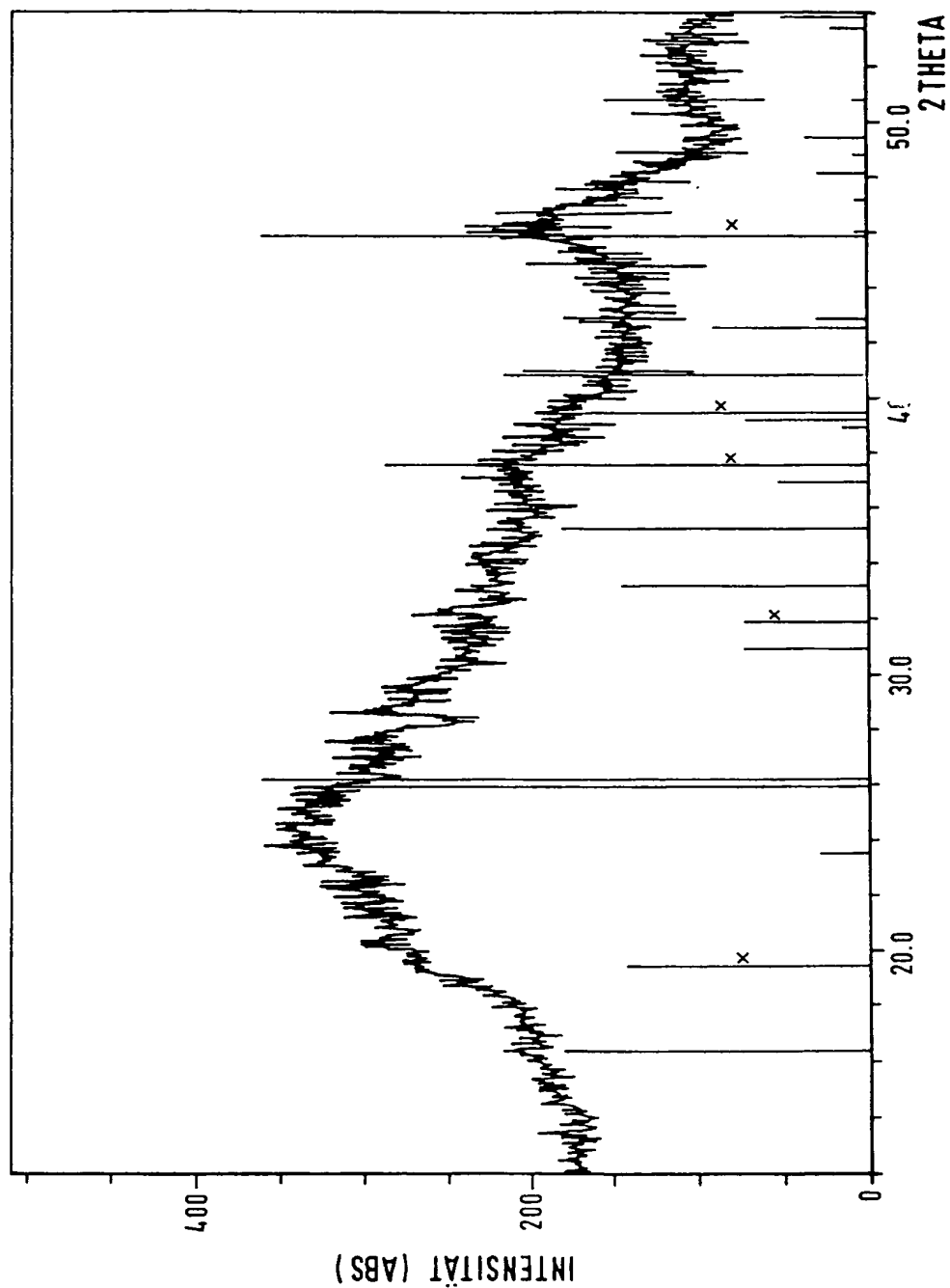
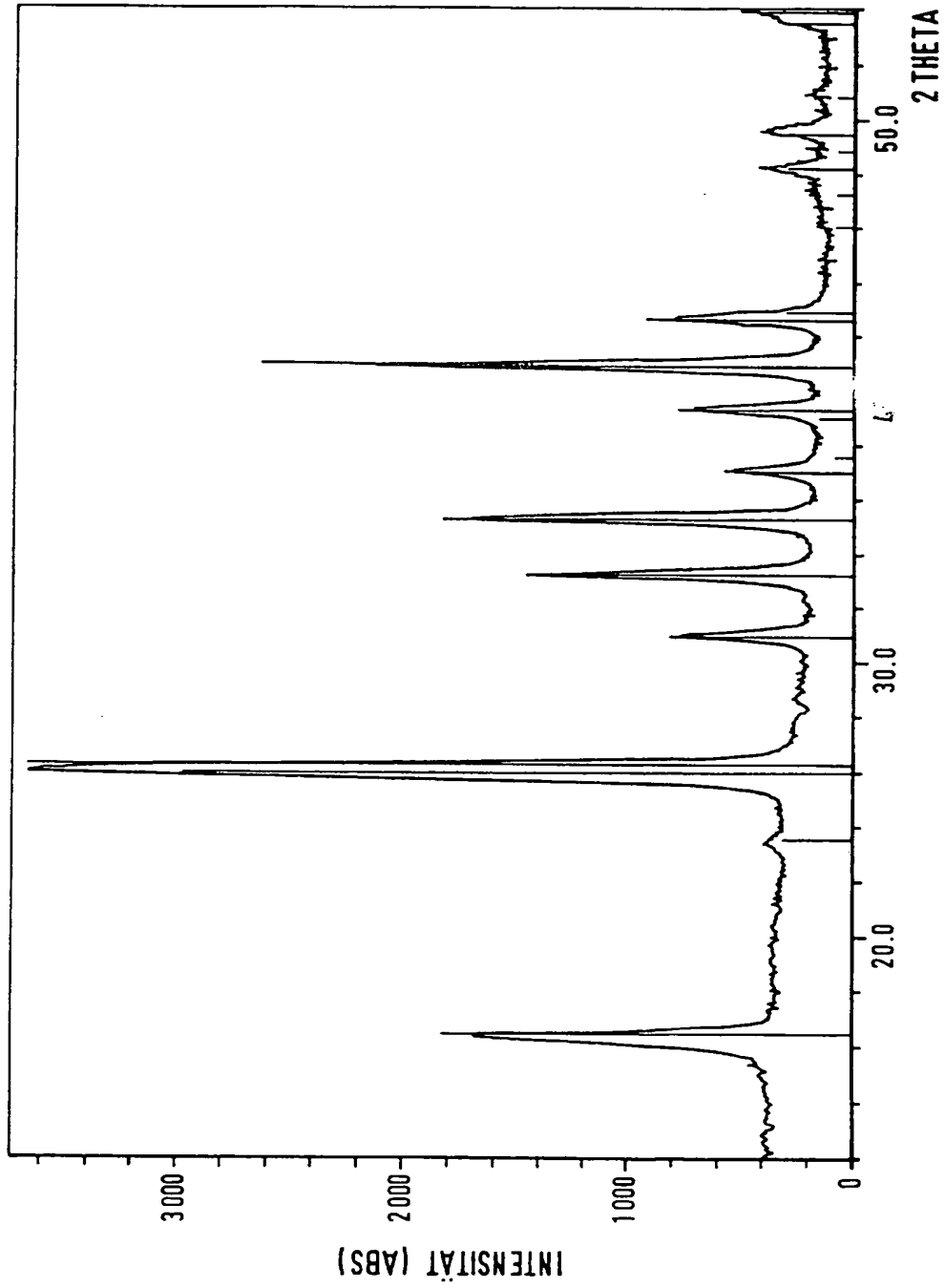
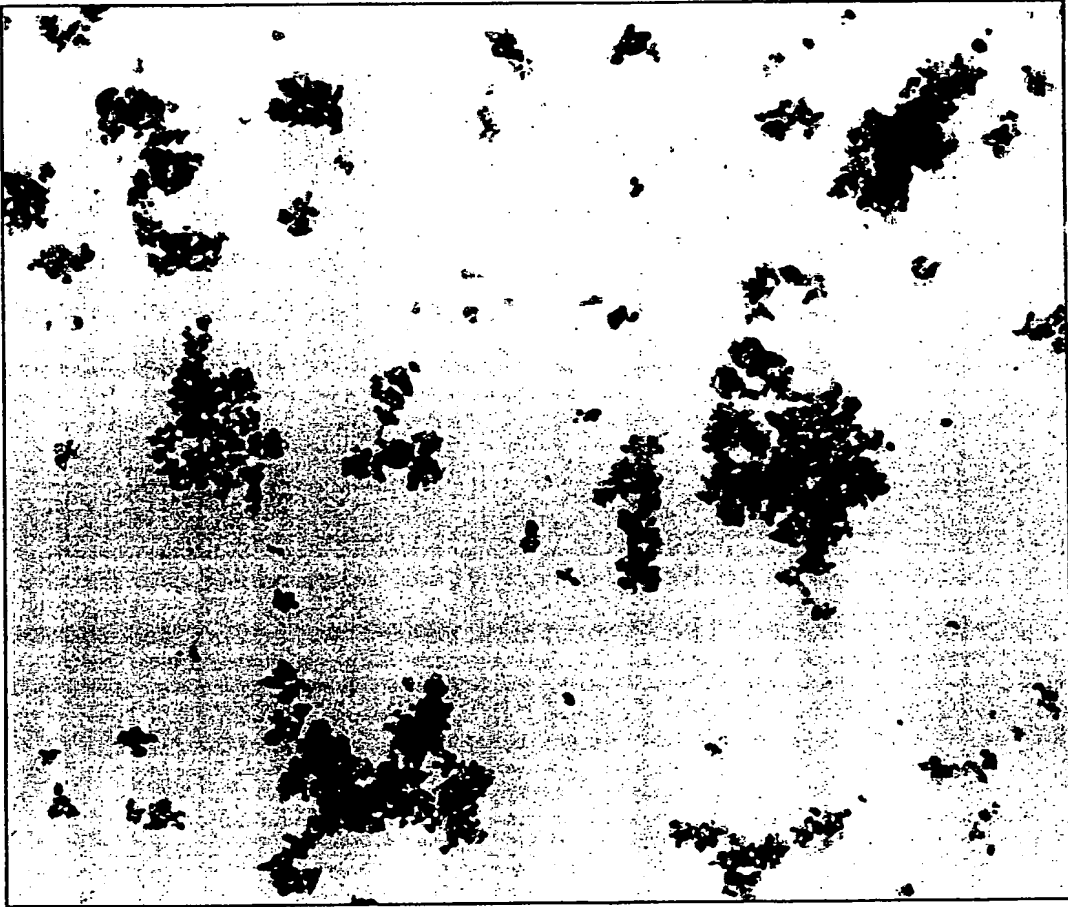


Fig. 4: RÖNTGENDIFFRAKTOGRAMM DES MULLITISIERTEN PULVERS (BEISPIEL 4)





1 μ m

Fig. 5: TEM-AUFNAHME DES MULLITISIERTEN
PULVERS (BEISPIEL 4)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 8906

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	DE-A-2 048 220 (CABOT CORP.) * Beispiel 3 *	1,3	C01B13/22
A,D	DE-C-952 891 (DEUTSCHE GOLD UND SILBER SCHEIDEANSTALT) * Anspruch 1 *	3	
A	EP-A-0 023 588 (DEGUSSA AG) * Ansprüche 1-2 *	1,3	
D	& DE-A-2 931 585		
A,D	DE-A-3 835 966 (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY) * Beispiel 1 *	2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C01B C01G C04B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchant BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 09 DEZEMBER 1993	Prüfer CLEMENT J-P.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.